

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 32 22 282 C 2

51 Int. Cl. 8:
B 01 D 53/14
B 01 J 20/34
C 10 K 1/08

21 Aktenzeichen: P 32 22 282.3-43
22 Anmeldetag: 14. 6. 82
43 Offenlegungstag: 30. 12. 82
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 10. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität:

8118300 15.06.81 GB

73 Patentinhaber:

Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag/s'Gravenhage, NL

74 Vertreter:

Dr. E. Jung, Dr. J. Schirdewahn, Dipl.-Ing. C.
Gernhardt, 80803 München

72 Erfinder:

Van Der Pas-Toornstra, Hilde Maria, Den Haag, NL

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 22 26 215
GB 15 89 231

54 Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid aus einem Gasgemisch

57 Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid aus einem Gasgemisch unter gleichzeitiger Herstellung eines schwefelwasserstoffhaltigen Gases, welches sich für die Verwendung in einem Claus-Verfahren eignet, umfassend die folgenden Stufen:

a) das Kontaktieren des Gasgemisches unter erhöhtem Druck und im Gegenstrom mit einem vollständig regenerierten Lösungsmittel;

b) das Entspannen des in Stufe a) erhaltenen beladenen Lösungsmittels unter Abflashen auf einen Druck, welcher unter der bei der vorherrschenden Temperatur sich ergebenden Summe der Partialdrücke des in dem beladenen Lösungsmittel vorliegenden Kohlendioxids und Schwefelwasserstoffs liegt;

c) das Kontaktieren des in Stufe b) freigesetzten schwefelwasserstoff- und kohlendioxidhaltigen Gases im Gegenstrom mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel unter Bedingungen, die für die Entfernung von Schwefelwasserstoff selektiv sind;

d) das Abstreifen von in Stufe b) nach dem Entspannen erhaltenen beladenen Lösungsmittels mit dem in Stufe c) erhaltenen Gas; und

e) das Einspeisen des in Stufe d) erhaltenen abgestreiften Lösungsmittels in Stufe a), dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ein tertiäres Amin und ein physikalisches Lösungsmittel enthält, daß nur ein Teil des nach dem Abflashen in Stufe b) erhaltenen beladenen Lösungsmittels in Stufe d) abgestreift wird, daß das erhaltene abgestreifte Lösungsmittel als halbgereinigtes Lösungsmittel in die Stufe a) an einer Stelle eingespeist wird, die näher an der Einspeisestelle für das Gasgemisch als diejenige für das vollständig regenerierte Lösungsmittel liegt, und daß das Verfahren die folgenden weiteren Stufen umfaßt:

f) das Regenerieren des restlichen Teils des in Stufe b) nach dem Abflashen erhaltenen beladenen Lösungsmittels;

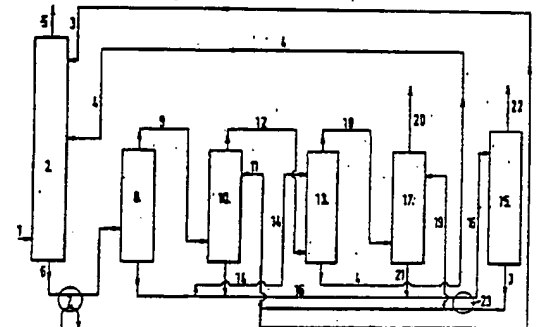
g) das Kontaktieren des in Stufe d) erhaltenen Gases im Gegenstrom mit regeneriertem Lösungsmittel unter Bedin-

gungen, welche für die Abtrennung von Schwefelwasserstoff selektiv sind;

h) das Regenerieren des in Stufe c) erhaltenen beladenen Lösungsmittels; und

i) das Regenerieren des in Stufe g) erhaltenen beladenen Lösungsmittels,

wobei das Regenerieren in den Stufen f), h) und i) durch Erwärmen des beladenen Lösungsmittels in einer Regeneriersäule mit Dampf bis zu einer Temperatur im Bereich ...



DE 32 22 282 C 2

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid aus einem Gasgemisch unter gleichzeitiger Herstellung eines sich für die Verwendung in einem Claus-Verfahren eignenden schwefelwasserstoffhaltigen Gases.

In vielen Fällen ist es erforderlich, aus Gasgemischen Schwefelwasserstoff und, sofern vorhanden, andere schwefelhaltige Verunreinigungen, wie Kohlenoxysulfid, zu entfernen, beispielsweise, um diese Gasgemische entweder für katalytische Umwandlungen unter Verwendung schwefelempfindlicher Katalysatoren geeignet zu machen, oder aber, um die Umweltverschmutzung einzudämmen, wenn die dabei erhaltenen Gasgemische oder Verbrennungsgase an die Atmosphäre abgegeben werden.

Beispiele für Gasgemische, aus denen H_2S und/oder andere schwefelhaltige Verbindungen im allgemeinen entfernt werden müssen, sind Gase, die durch die teilweise Verbrennung oder vollständige oder teilweise Vergasung von Öl und Kohle erhalten worden sind, Raffineriegase, Stadtgas, Erdgas, Koksofengas, Wassergas, Propan und Propen.

Vielfach wird der Schwefelwasserstoff aus den genannten Gasgemischen unter Verwendung flüssiger Lösungsmittel, welche oft basisch sind, entfernt. In einer Vielzahl von Fällen enthalten die Gasgemische, aus denen der Schwefelwasserstoff entfernt werden soll, auch Kohlendioxid, von dem zumindest ein Teil zusammen mit Schwefelwasserstoff in dem flüssigen Lösungsmittel absorbiert wird. Der Schwefelwasserstoff und das Kohlendioxid werden aus diesen Gasgemischen bei dem Druck des betreffenden Gasgemisches entfernt, das heißt, in vielen Fällen bei erhöhtem Druck.

Obwohl in den meisten Fällen aus den vorstehend genannten Gründen der Schwefelwasserstoff aus den Gasgemischen fast ganz entfernt werden muß, kann in manchen Fällen ein Teil oder aber auch alles Kohlendioxid in den Gasgemischen verbleiben, nachdem der Schwefelwasserstoff aus diesen entfernt worden ist, da das Kohlendioxid bis zu einer bestimmten Menge der weiteren Verwendung des gereinigten Gases nicht im Wege steht. Aus diesen Grunde wäre ein Verfahren erstrebenswert, in welchem das Verhältnis von aus dem Gasgemisch entferntem Schwefelwasserstoff zu Kohlendioxid gezielt gesteuert werden kann, mit anderen Worten ein Verfahren, in dem die Selektivität für die Entfernung von Schwefelwasserstoff gegenüber Kohlendioxid gezielt geregelt werden kann.

Bei vielen bisher bekannten Verfahren zum Entfernen von H_2S wirft die Entfernung von Kohlenoxysulfid häufig Probleme auf, da das Kohlenoxysulfid nicht in größerem Ausmaß in dem Lösungsmittel absorbiert wird; es wäre daher erstrebenswert, ein Verfahren an der Hand zu haben, das dieses Problem löst.

Das nach der Regenerierung des für die Entfernung dieser sogenannten sauren Gase aus dem Gasgemisch verwendeten Lösungsmittels erhaltene H_2S - und CO_2 -haltige Gas kann nicht an die Atmosphäre abgegeben werden, bevor nicht zumindest der größte Teil des Schwefelwasserstoffs entfernt worden ist. Sehr geeigneterweise wird der Schwefelwasserstoff aus diesem Gas dadurch entfernt, daß man ihn in elementaren Schwefel umwandelt, welcher abgetrennt wird. Die Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in elementaren Schwefel erfolgt nach dem Stand der Technik im allgemeinen mit

Hilfe eines Claus-Verfahrens, in dem ein Teil des Schwefelwasserstoffs zu Schwefeldioxid oxidiert wird und sich durch die Reaktion von H_2S mit SO_2 Schwefel und Wasser bilden, und zwar mit oder ohne Zuhilfenahme eines geeigneten Katalysators. Um ein Claus-Verfahren durchführen zu können, muß der molare Prozentsatz von Schwefelwasserstoff in einem Gemisch mit CO_2 mindestens etwa 15 betragen. Beträgt der Prozentsatz zwischen etwa 15 und 40, so kann das Claus-Verfahren so durchgeführt werden, daß man ein Drittel des Gases abtrennt, den darin enthaltenen Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxid verbrennt und anschließend das entstandene SO_2 -haltige Gas mit dem Rest des H_2S -haltigen Gases vermischt, woraufhin die Claus-Reaktion weiter bei erhöhter Temperatur und vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden kann. Soll ein Claus-Verfahren mit einem Gas durchgeführt werden, welches Kohlendioxid und etwa 40 Mol-% Schwefelwasserstoff oder darüber enthält, so kann das Gas mit einer Luftmenge verbrannt werden, die ausreicht, um ein Drittel des Schwefelwasserstoffs in Schwefeldioxid umzuwandeln, und anschließend der Schwefelwasserstoff und das Schwefeldioxid zur Bildung von Schwefel und Wasser miteinander umgesetzt werden.

Abgesehen von der Eignung eines Verfahrens zum Entfernen von H_2S und CO_2 (sowie erforderlichenfalls COS) aus Gasgemischen, ist ein Merkmal von hohem technischem Interesse die für das Verfahren erforderliche Energiemenge. Der größte Teil der erforderlichen Energie wird für die Regenerierung des beladenen Lösungsmittels verbraucht, wobei diese Regenerierung in den meisten Fällen durch Abstreifen mit Dampf erfolgt. Der Bedarf an Dampf hängt zum großen Teil von der Menge an in dem Verfahren umlaufendem Lösungsmittel ab; je geringer der Lösungsmittelkreislauf, umso geringer die für die Regenerierung erforderliche Dampfmenge. Auch kann hier der Grad der Belastung des zu regenerierenden beladenen Lösungsmittels eine Rolle spielen. Eine Reduzierung des Lösungsmittelkreislaufs würde auch zu weiteren Kostenersparnissen beitragen, indem kleinere Absorptions- und Regenerierungssäulen, kleinere Wärmeaustausch Vorrichtungen und weniger Lösungsmittel zum Auffüllen der Säulen ausreichend wären.

Aus der DE-A-22 26 215 ist ein Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid aus einem Gasgemisch unter gleichzeitiger Herstellung eines schwefelwasserstoffhaltigen Gases, welches sich für die Verwendung in einem Claus-Verfahren eignet, bekannt, das sich der nachstehenden Maßnahmen bedient:

- a) das Kontaktieren des Gasgemisches unter erhöhtem Druck und im Gegenstrom mit einem vollständig regenerierten Lösungsmittel;
- b) das Entspannen des in Stufe a) erhaltenen beladenen Lösungsmittels unter Abflachen auf einen Druck, welcher unter der bei der vorherrschenden Temperatur sich ergebenden Summe der Partialdrücke des in dem beladenen Lösungsmittel vorliegenden Kohlendioxids und Schwefelwasserstoffs liegt;
- c) das Kontaktieren des in Stufe b) freigesetzten schwefelwasserstoff- und kohlendioxidhaltigen Gases im Gegenstrom mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel unter Bedingungen, die für die Entfernung von Schwefelwasserstoff selektiv sind;
- d) das Abstreifen von in Stufe b) nach dem Entspan-

nen erhaltenen beladenen Lösungsmittels mit dem in Stufe c) erhaltenen Gas; und
e) das Einspeisen des in Stufe d) erhaltenen abgestreiften Lösungsmittels in Stufe a),

wobei das Lösungsmittel ein physikalisches Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolidon ist. Die Gesetzmäßigkeiten der rein physikalischen Absorption und Desorption tragen jedoch den Besonderheiten der sauren Bestandteile der zu reinigenden Gase nicht Rechnung. Nach einer Ausführungsform können das nach dem Abflashen in Stufe b) erhaltene beladene Lösungsmittel und das nach der Kontaktierungsbehandlung in Stufe c) erhaltene beladene Lösungsmittel noch einer weiteren Abflashbehandlung unterworfen und anschließend mit dem in Stufe c) erhaltenen Gas abgestreift werden. Das so erhaltene regenerierte Lösungsmittel wird dann in Stufe a) verwendet.

Die vorliegende Erfindung stellt nun ein Verfahren zur Verfügung, in welchem Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid aus einem Gasgemisch unter gleichzeitiger Herstellung eines sich für die Verwendung in einem Claus-Verfahren eignenden Gases entfernt werden, wobei in diesem Verfahren die aus dem Gasgemisch zu entfernende Kohlendioxidmenge gesteuert werden und das Kohlenoxysulfid aus dem Gasgemisch entfernt werden kann und die Menge an in dem Verfahren umlaufendem Lösungsmittel begrenzt ist.

Das Verfahren bedient sich der vorstehend erläuterten Maßnahmen a) bis d) und ist dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ein tertiäres Amin und ein physikalisches Lösungsmittel enthält, daß nur ein Teil des nach dem Abflashen in Stufe b) erhaltenen beladenen Lösungsmittels in Stufe d) abgestreift wird, daß das erhaltene abgestreifte Lösungsmittel als halbgereinigtes Lösungsmittel in die Stufe a) an einer Stelle eingespeist wird die näher an der Einspeisestelle für das Gasgemisch als diejenige für das vollständig regenerierte Lösungsmittel liegt, und daß das Verfahren die folgenden weiteren Stufen umfaßt:

- f) das Regenerieren des restlichen Teils des in Stufe b) nach dem Abflashen erhaltenen beladenen Lösungsmittels;
- g) das Kontaktieren des in Stufe d) erhaltenen Gases im Gegenstrom mit regeneriertem Lösungsmittel unter Bedingungen, welche für die Abtrennung von Schwefelwasserstoff selektiv sind;
- h) das Regenerieren des in Stufe c) erhaltenen beladenen Lösungsmittels; und
- i) das Regenerieren des in Stufe g) erhaltenen beladenen Lösungsmittels,

wobei das Regenerieren in den Stufen f), h) und i) durch Erwärmen des beladenen Lösungsmittels in einer Regeneriersäule mit Dampf bis zu einer Temperatur im Bereich von 80 bis 160°C unter Gewinnung eines regenerierten Lösungsmittels und eines für die Verwendung in einer Claus-Anlage geeigneten schwefelwasserstoffhaltigen Gases durchgeführt wird.

Überraschenderweise verhält sich ein tertiäres Amin im erfindungsgemäßen Verfahren grundsätzlich anders als z. B. ein sekundäres Amin, wie durch den nachstehenden Vergleichsversuch bestätigt wird.

Ein vollständig regeneriertes Lösungsmittel ist im Zusammenhang mit der vorliegenden Beschreibung und den dazugehörigen Ansprüchen ein Lösungsmittel, welches von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid im wesentlichen frei ist. Unter einem beladenen Lösungsmittel ist im vorliegenden Zusammenhang ein Lösungsmittel zu verstehen, welches erhebliche Anteile an Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff enthält, und unter einem halb beladenen Lösungsmittel ein solches, das erhebliche Mengen an Kohlendioxid aber keinen Schwefelwasserstoff oder nur geringe Mengen von diesem enthält.

Das Lösungsmittel enthält ein tertiäres Amin in Kombination mit einem physikalischen Absorptionsmittel und vorzugsweise zusätzlich Wasser.

Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid können mit tertiären Aminen reagieren. Sehr geeignete tertiäre Amine sind aliphatische Amine, insbesondere solche, welche mindestens eine Hydroxyalkylgruppe je Molekül enthalten. Beispiele hierfür sind Triäthanolamin, Tripropanolamin, Triisopropanolamin, Äthyläthanolamin, Dimethyläthanolamin und Diäthyläthanolamin. Der Vorzug wird Methyläthanolamin gegeben.

Unter einem physikalischen Absorptionsmittel ist eine Verbindung zu verstehen, in der H_2S und CO_2 löslich sind, ohne jedoch mit dieser zu reagieren. Sehr geeignete physikalische Absorptionsmittel sind Sulfolan sowie substituierte Sulfolane, Tetraäthylenglykoldimethyläther, Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen je Molekül (beispielsweise Methanol), N-Methylpyrrolidon, alkylierte Carbamide (beispielsweise Dimethylformamid). Der Vorzug wird Sulfolan gegeben. Das Wort "Sulfolan" bezeichnet die Verbindung "Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid".

Der Gehalt an tertiärem Amin und physikalischem Absorptionsmittel (sowie gegebenenfalls Wasser) in dem Lösungsmittel kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Sehr geeigneterweise enthält das Lösungsmittel 5 bis 35 Gewichtsprozent Wasser, 15 bis 55 Gewichtsprozent physikalisches Absorptionsmittel, vorzugsweise Sulfolan, und 10 bis 60 Gewichtsprozent tertiäres Amin, vorzugsweise Methyläthanolamin.

Das In-Berührung-Bringen des Gasgemisches mit dem Lösungsmittel in Stufe a) erfolgt unter erhöhtem Druck, das heißt, bei mindestens 5 und insbesondere bei mindestens 10 bar. Sehr geeignet sind Drücken von 20 bis 100 bar.

Das In-Berührung-Bringen des Gasgemisches mit dem Lösungsmittel in Stufe a) erfolgt sehr geeigneterweise in einer Zone, welche 15 bis 80 Berührungsflächen, beispielsweise Ventiltböden, Glockenböden, Leitbleche und dergleichen, aufweist. Überraschenderweise ist festgestellt worden, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren, welches sich eines ein tertiäres Amin und ein physikalisches Absorptionsmittel aufweisenden Lösungsmittels bedient, der Schwefelwasserstoff im wesentlichen aus dem als Einsatzmaterial verwendeten Gasgemisch entfernt werden kann, während die Menge an in dem gereinigten Gas verbleibenden Kohlendioxid reguliert wird. Diese Regulierung kann dadurch erfolgen, daß man den Lösungsmittelkreislauf entsprechend steuert, das heißt das Verhältnis von in die Extraktionszone eingespeistem Lösungsmittel zu der Menge von in diese eingespeistem Gasgemisch.

Die Temperatur und der Druck während des In-Berührung-Stehens des Gasgemisches und des Lösungsmittels in Stufe a) kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Temperaturen im Bereich von 15 bis 110°C sind sehr geeignet; vorgezogen werden Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C.

In Stufe a) wird das gesamte enthaltene Kohlenoxysulfid oder der größere Teil desselben aus dem Gasgemisch entfernt.

Das aus Stufe a) erhaltene beladene Lösungsmittel enthält H_2S und CO_2 und kann auch erhebliche Anteile an gelösten nichtsauren Bestandteilen aus dem zu reinigenden Gasgemisch, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff, enthalten. Vorteilhafterweise werden diese nichtsauren Bestandteile zumindest teilweise aus dem beladenen Lösungsmittel dadurch entfernt, daß man auf einen Druck abflasht, welcher höher ist als die Summe der Partialdrücke des in dem beladenen Lösungsmittel vorliegenden Schwefelwasserstoffs und Kohlendioxids. Auf diese Weise werden nur sehr geringe Mengen an Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid zusammen mit den nichtsauren Bestandteilen aus dem Lösungsmittel freigesetzt. Gegebenenfalls kann das aus dieser Abflaschung erhaltene Gasgemisch wieder in Stufe a) rückgeführt werden. In Stufe b) wird das beladene Lösungsmittel auf einen Druck abgeflasht, welcher unter der bei der vorherrschenden Temperatur sich ergebenden Summe der Partialdrücke des in dem beladenen Lösungsmittel vorliegenden Kohlendioxids und Schwefelwasserstoffs liegt, das heißt, auf einen Druck von 5 bis 1 bar.

Dabei wird einem Abflaschen auf etwa Normaldruck der Vorzug gegeben. In dem während des Abflaschens freigesetzten Gas ist das molare Verhältnis von $CO_2 : H_2S$ höher als das molare Verhältnis des Kohlendioxids und Schwefelwasserstoffs, welche in dem beladenen Lösungsmittel nach dem Abflaschen verbleiben. Das Abflaschen in Stufe b) erfolgt sehr geeigneterweise bei einer etwas höheren Temperatur als das In-Berührung-Bringen in Stufen a), das heißt, bei einer Temperatur von 50 bis $120^\circ C$, und vorzugsweise bei 60 bis $90^\circ C$. Das Erhitzen des beladenen Lösungsmittels, bevor dieses abgeflasht wird, erfolgt zweckmäßigerweise durch geringe Wärmezufuhr oder durch Wärmeaustausch mit anderen Produktströmen des Verfahrens, insbesondere mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel.

Das während des Abflaschens freigesetzte Gas enthält im wesentlichen CO_2 und H_2S , und das H_2S wird aus diesem in Stufe c) dadurch entfernt, daß man das Gas im Gegenstrom mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel in Berührung bringt. Vorteilhafterweise entfernt man den Schwefelwasserstoff aus diesem Gas selektiv, und dies erfolgt sehr geeigneterweise dadurch, daß man das Gas im Gegenstrom in einer höchstens 25 Böden aufweisenden Säule und bei einer Strömungsgeschwindigkeit von mindestens $1/2$ m/sec mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel in Berührung bringt. Der in diesem Schritt angewandte Druck entspricht im allgemeinen dem des während des Abflaschens freigesetzten Gases. Um eine gute selektive Entfernung des Schwefelwasserstoffs sicherzustellen, beträgt die Temperatur des vollständig regenerierten Lösungsmittels sehr geeigneterweise 15 bis $50^\circ C$, wenngleich Temperaturen darunter oder darüber nicht ausgeschlossen sind. Um die in Stufe c) erforderliche Menge an vollständig regeneriertem Lösungsmittel zu reduzieren, senkt man vorteilhafterweise die Temperatur des während des Abflaschens in Stufe b) freigesetzten Gases, beispielsweise durch Abkühlen, bevor man es in Stufe c) mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel in Berührung bringt.

Das in Stufe c) erhaltene beladene Lösungsmittel wird in Stufe h) zum Erhalt eines in der Folge noch beschriebenen vollständig regenerierten Lösungsmittels regeneriert.

Das in Stufe c), erhaltene Gas ist im wesentlichen frei von Schwefelwasserstoff und besteht ganz oder zum größten Teil aus Kohlendioxid.

Das nach dem Abflaschen in Stufe b), erhaltene beladene Lösungsmittel wird in zwei Teile aufgeteilt. Der erste Teil wird in Stufe f) zum Erhalt eines wie in der Folge noch beschriebenen vollständig regenerierten Lösungsmittels regeneriert.

Der zweite Teil des nach dem Abflaschen in Stufe b) erhaltenen beladenen Lösungsmittels wird in Stufe d) mit dem in Stufe c) erhaltenen Gas abgestreift, welches zum größten Teil, und in den meisten Fällen ganz, aus Kohlendioxid besteht. Auf diese Weise wird das nach dem Abflaschen erhaltene beladene Lösungsmittel zumindest teilweise von dem Schwefelwasserstoff, nicht jedoch von dem Kohlendioxid, befreit, und es entsteht ein halb beladenes Lösungsmittel.

Dieses halb beladene Lösungsmittel wird gemäß Stufe e) in Stufe a) an einer Stelle eingespeist, welche sich näher an der Einspeisestelle für das Gasgemisch als diejenige für das vollständig regenerierte Lösungsmittel befindet. Auf diese Weise wird eine Regenerierung dieses halb beladenen Lösungsmittels vermieden, was zu einer beträchtlichen Energieersparnis führt, da für seine Regenerierung kein Dampf oder irgendein anderes Mittel verwendet werden muß. Darüber hinaus schränkt das in diesem halb regenerierten Lösungsmittel vorhandene Kohlendioxid die Entfernung von Kohlendioxid aus dem Gasgemisch ein und erhöht somit die Selektivität des Verfahrens für die Entfernung von Schwefelwasserstoff, was in vielen Fällen besonders attraktiv sein kann.

Das beim Abstreifen in Stufe d) erhaltene Gas enthält Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid. Ersterer ist aus diesem zu entfernen, bevor es an die Atmosphäre abgegeben werden oder verbrannt werden kann und die Verbrennungsgase an die Atmosphäre abgegeben werden können. Um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, wird das Abstreifgas in Stufe g) im Gegenstrom mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel vorzugsweise unter Bedingungen in Berührung gebracht, unter denen der Schwefelwasserstoff selektiv absorbiert wird. Diese Bedingungen sind dieselben wie die für Stufe c) beschriebenen. Auch hier kann es von Vorteil sein, das in Stufe d) erhaltene Gas abzukühlen, bevor man es in Stufe h) mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel in Berührung bringt. Das auf diese Weise erhaltene beladene Lösungsmittel wird in Stufe i) zum Erhalt eines noch wie nachstehend beschriebenen vollständig regenerierten Lösungsmittels regeneriert. Das in Stufe g), erhaltene Gas besteht im wesentlichen aus Kohlendioxid und enthält nur sehr geringe Mengen an Schwefelwasserstoff. In den meisten Fällen gestatten es die Umweltschutzbestimmungen, diesem an die Atmosphäre abzugeben. Gegebenenfalls kann dieses Gas verbrannt und die Verbrennungsgase an die Atmosphäre abgegeben werden.

Vorzugsweise werden die in den Stufen f), h) und i) zu regenerierenden beladenen Lösungsmittel zusammengefaßt und gemeinsam regeneriert.

Die Regenerierung erfolgt sehr geeigneterweise dadurch, daß man es in einer Regenerierungssäule (beispielsweise auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis $160^\circ C$) erhitzt, was vorzugsweise mit Hilfe von Dampf geschieht. Das während dieser Regenerierung erhaltene Gas weist einen Schwefelwasserstoffgehalt auf, welcher sich für die Verwendung in einem Claus-Verfahren im Hinblick auf die Herstellung von Schwefel eignet.

Das nach der Regenerierung erhaltene vollständig regenerierte Lösungsmittel wird an den geeigneten Stellen des vorstehend beschriebenen Systems eingespeist.

Geeigneterweise verwendet man das regenerierte Lösungsmittel für Wärmeaustauschzwecke, bevor man es in die Stufe a), c) und g) einspeist; insbesondere wird das regenerierte Lösungsmittel einem Wärmeaustausch mit dem nach dem Abflashen in Stufe b) erhaltenen beladenen Lösungsmittel und/oder dem beladenen Lösungsmittel unterworfen, welches vor dem Abflashen aus Stufe a) erhalten wird.

Die Erfindung wird nun anhand der Figur, welche nur eine Ausführungsform der Erfindung darstellt, im einzelnen beschrieben.

Das zu reinigende Gasgemisch wird über eine Leitung 1 einem Absorber 2 zugeführt, in welchem es mit über eine Leitung 3 eingespeistem vollständig regeneriertem Lösungsmittel und mit über eine Leitung 4 eingespeistem halb regeneriertem Lösungsmittel in Berührung gebracht wird. Das gereinigte Gas verläßt den Absorber 2 über eine Leitung 5. Beladenes Lösungsmittel verläßt den Absorber über eine Leitung 6, wird gegebenenfalls in einem Erhitzer 7 erhitzt und einem Abflashkessel 8 zugeführt, wo es auf einen Druck abgeflasket wird, welcher unter der bei der vorherrschenden Temperatur sich ergebenden Summe der Partialdrücke des in dem beladenen Lösungsmittel vorliegenden Kohlendioxids und Schwefelwasserstoffs liegt. Die während des Abflashens freigesetzten Gase werden über eine Leitung 9 einem Absorber 10 zugeführt und mit über eine Leitung 11 zugeführten vollständig regenerierten Lösungsmittel in Berührung gebracht. Das den Absorber 10 verlassende Gas wird über eine Leitung 12 einem Abstreifer 13 zugeführt und als Abstreifgas für einen Teil des in dem Abflashkessel 8 erhaltenen beladenen Lösungsmittels verwendet. Dieser Teil wird dann über eine Leitung 14 in den Abstreifer 13 eingespeist. Der Rest des in dem Abflashkessel 8 erhaltenen beladenen Lösungsmittels und das in dem Absorber 10 erhaltene beladene Lösungsmittel werden einem Regenerator 15 über eine Leitung 16 zugeführt, in der diese Lösungsmittel mit regeneriertem Lösungsmittel aus dem Regenerator 15 einem Wärmeaustausch unterworfen werden. Das in dem Abstreifer 13 erhaltene halb beladene Lösungsmittel wird dem Absorber 2 über die Leitung 4 zugeführt.

Das aus dem Abstreifer 13 austretende Gas wird über eine Leitung 18 einem Absorber 17 zugeführt und mit über eine Leitung 19 zugeführtem vollständig regeneriertem Lösungsmittel in Berührung gebracht. Das aus dem Absorber 17 über eine Leitung 20 austretende Gas besteht aus Kohlendioxid und enthält keinen oder nur sehr geringe Mengen Schwefelwasserstoff. Das aus dem Absorber 17 austretende beladene Lösungsmittel wird über eine Leitung 21 der Leitung 16 zugeführt und in den Regenerator 15 eingespeist. Die Regenerierung erfolgt in dem Regenerator 15 durch Abstreifen mit Dampf (nicht dargestellt). Das über eine Leitung 22 aus dem Regenerator 15 austretende Gas ist reich an Schwefelwasserstoff und für die Verwendung in einem Claus-Verfahren geeignet. Das regenerierte Lösungsmittel verläßt den Regenerator 15 über die Leitung 3, wird in einem Wärmeaustauscher 23 mit beladenem Lösungsmittel aus der Leitung 16 einem Wärmeaustausch unterworfen und den Absorbern 2, 10 und 17 zugeführt.

Beispiel

Die nachstehenden Bezugszeichen beziehen sich auf die Figur.

Es werden 10 000 kmol/h eines Gasgemisches (wel-

ches je 10 000 kmol 171 kmol Schwefelwasserstoff, 4431 kmol Kohlendioxid, 2775 kmol Kohlenmonoxid, 2578 kmol Wasserstoff, 37 kmol Stickstoff und 8 kmol Kohlenoxysulfid enthält) bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 44 bar über die Leitung 1 in den unteren Teil des Absorbers 2 (welcher 30 Ventilböden enthält) eingespeist und im Gegenstrom mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel, welches aus Methyläthanolamin (50 Gew.-%), Sulfolan (25 Gew.-%) und Wasser (25 Gew.-%) besteht (dieses Lösungsmittel wird bei einer Temperatur von 40°C über die Leitung 3 (155 m³/h) am oberen Ende des Absorbers eingespeist), und mit halb regeneriertem Lösungsmittel (welches 617 kmol/h Kohlendioxid und 75 kmol/h Schwefelwasserstoff enthält) in Berührung gebracht, das bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 43,7 bar über eine Leitung 4 (615 m³/h) am dritten Boden von oben eingespeist wird. Das gereinigte Gas (8704,8 kmol/h, bestehend aus 3358 kmol CO₂, 2753 kmol CO, 2556 kmol H₂, 37 kmol N₂ und 0,8 kmol COS, und unter 200 Volumenteile/Million Schwefelwasserstoff enthaltend) verläßt den Absorber 2 über die Leitung 5.

Beladenes Lösungsmittel wird aus dem Absorber 2 über die Leitung 6 bei einer Temperatur von 68°C und einem Druck von 44 bar in einer Menge von 770 m³/h abgezogen. Dieses Lösungsmittel enthält 246 kmol/h H₂S und 1690 kmol/h CO₂. Es wird in dem Erhitzer 7 mit unter geringem Druck stehendem Dampf erhitzt und in dem Abflashkessel 8 bei einer Temperatur von 60°C auf einen Druck von 1,5 bar abgeflasket. Die freigesetzten Gase werden über die Leitung 9 dem Absorber 10 zugeführt und bei 40°C und unter einem Druck von 1,4 bar mit 200 m³/h über die Leitung 11 zugeführtem vollständig regeneriertem Lösungsmittel in Berührung gebracht. Die aus dem Absorber 10 austretenden Gase werden über die Leitung 12 einem Abstreifer 13 zugeführt, in den über die Leitung 14 615 m³/h des in dem Abflashkessel 8 erhaltenen beladenen Lösungsmittels (welches 140 kmol/h H₂S und 617 kmol/h CO₂ enthält) eingespeist werden. Das restliche beladene Lösungsmittel aus dem Abflashkessel 8 wird in dem Wärmeaustauscher 23 mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel einem Wärmeaustausch unterworfen und über die Leitung 16 dem Regenerator 15 zugeführt. Das aus dem Abstreifer 13 erhaltene halb beladene Lösungsmittel wird in den Absorber 2 über die Leitung 4 in der vorstehend erwähnten Menge und bei der vorstehend angegebenen Temperatur und dem erwähnten Druck eingespeist. Das aus dem Abstreifer 13 austretende Gas wird über die Leitung 18 in den Absorber 17 eingespeist, wo es mit 252 m³/h über die Leitung 19 bei einer Temperatur von 30°C und einem Druck von 1,1 bar eingespeistem vollständig regeneriertem Lösungsmittel in Berührung gebracht wird. Über die Leitung 20 treten 770,5 kmol/h Gas aus, welches aus 0,3 kmol/h H₂S, 725,5 kmol CO₂, 22 kmol CO, 22 kmol H₂ und 0,7 kmol COS besteht. Das aus dem Absorber 17 erhaltene beladene Lösungsmittel (252 m³/h, enthaltend 68,9 kmol/h H₂S und 120 kmol/h CO₂) wird mit den beladenen Lösungsmitteln aus dem Abflashkessel 8 und dem Absorber 10 vereint (insgesamt 607 m³/h) und über die Leitung 16 in den Regenerator 15 eingespeist, welcher mit Dampf erhitzt wird. Das aus dem Regenerator 15 über die Leitung 22 in der Stunde austretende Gas (530,5 kmol) besteht aus 176,5 kmol H₂S, 353,3 kmol CO₂ und 0,7 kmol COS, wobei der molare Anteil des H₂S 33% beträgt. Das regenerierte Lösungsmittel (607 m³/h) wird in einem Wärmeaustauscher 23 mit be-

ladenem Lösungsmittel aus der Leitung 16 einem Wärmeaustausch unterworfen und über die Leitung 3 dem Absorber 2 (155 m³/h), über die Leitung 11 dem Absorber 10 (200 m³/h) und über die Leitung 19 dem Absorber 17 (252 m³/h) zugeführt.

Vergleichsversuch

10 000 kmol/h des in dem Beispiel verwendeten Gasgemisches werden bei einer Temperatur von 40°C in den unteren Teil eines Absorbers eingespeist, welcher 20 Ventiltböden aufweist, und im Gegenstrom mit einem aus Diisopropanolamin (45 Gew.-%), Sulfolan (40 Gew.-%) und Wasser (15 Gew.-%) bestehenden, vollständig regenerierten Lösungsmittel in Berührung gebracht (die Verwendung dieses Lösungsmittels ist nicht erfindungsgemäß), das bei einer Temperatur von 40°C am oberen Ende des Absorbers in einer Menge von 1675 m³/h zum Erhalt eines weniger als 200 Volumenteile/Million Schwefelwasserstoff enthaltenden gereinigten Gases eingespeist wird. Pro Stunde enthält dieses gereinigte Gas 1680 kmol Kohlendioxid. Das beladene Lösungsmittel wird durch Abstreifen mit Dampf regeneriert, wodurch ein Gas gewonnen wird, welches aus 2751 kmol/h CO₂ und 171 kmol/h H₂S besteht, wobei der molare Prozentsatz an H₂S 5,9% beträgt.

Der Anteil an zu regenerierendem beladenen Lösungsmittel (1675 m³/h) ist wesentlich höher als der in dem Beispiel (607 m³/h), so daß für dessen Regenerierung mehr Dampf benötigt wird. Darüber hinaus eignet sich das bei der Regenerierung des beladenen Lösungsmittels erhaltene Gemisch aus CO₂ und H₂S nicht für die Verwendung in einem Claus-Verfahren, da der Gehalt an Schwefelwasserstoff zu niedrig ist. Um ein für ein Claus-Verfahren geeignetes Gas herzustellen, ist eine weitere Anreicherung mit H₂S durch Absorptions/Regenerierungsschritte mit einem geeigneten Lösungsmittel für dieses Gemisch erforderlich.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid aus einem Gasgemisch unter gleichzeitiger Herstellung eines schwefelwasserstoffhaltigen Gases, welches sich für die Verwendung in einem Claus-Verfahren eignet, umfassend die folgenden Stufen:

- a) das Kontaktieren des Gasgemisches unter erhöhtem Druck und im Gegenstrom mit einem vollständig regenerierten Lösungsmittel;
- b) das Entspannen des in Stufe a) erhaltenen beladenen Lösungsmittels unter Abflashen auf einen Druck, welcher unter der bei der vorherrschenden Temperatur sich ergebenden Summe der Partialdrücke des in dem beladenen Lösungsmittel vorliegenden Kohlendioxids und Schwefelwasserstoffs liegt;
- c) das Kontaktieren des in Stufe b) freigesetzten schwefelwasserstoff- und kohlendioxidhaltigen Gases im Gegenstrom mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel unter Bedingungen, die für die Entfernung von Schwefelwasserstoff selektiv sind;
- d) das Abstreifen von in Stufe b) nach dem Entspannen erhaltenen beladenen Lösungsmittels mit dem in Stufe c) erhaltenen Gas; und
- e) das Einspeisen des in Stufe d) erhaltenen abgestreiften Lösungsmittels in Stufe a),

dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ein tertiäres Amin und ein physikalisches Lösungsmittel enthält, daß nur ein Teil des nach dem Abflashen in Stufe b) erhaltenen beladenen Lösungsmittels in Stufe d) abgestreift wird, daß das erhaltene abgestreifte Lösungsmittel als halbgereinigtes Lösungsmittel in die Stufe a) an einer Stelle eingespeist wird, die näher an der Einspeisestelle für das Gasgemisch als diejenige für das vollständig regenerierte Lösungsmittel liegt, und daß das Verfahren die folgenden weiteren Stufen umfaßt:

- f) das Regenerieren des restlichen Teils des in Stufe b) nach dem Abflashen erhaltenen beladenen Lösungsmittels;
- g) das Kontaktieren des in Stufe d) erhaltenen Gases im Gegenstrom mit regeneriertem Lösungsmittel unter Bedingungen, welche für die Abtrennung von Schwefelwasserstoff selektiv sind;
- h) das Regenerieren des in Stufe c) erhaltenen beladenen Lösungsmittels; und
- i) das Regenerieren des in Stufe g) erhaltenen beladenen Lösungsmittels,

wobei das Regenerieren in den Stufen f), h) und i) durch Erwärmen des beladenen Lösungsmittels in einer Regeneriersäule mit Dampf bis zu einer Temperatur im Bereich von 80 bis 160°C unter Gewinnung eines regenerierten Lösungsmittels und eines für die Verwendung in einer Claus-Anlage geeigneten schwefelwasserstoffhaltigen Gases durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Wasser enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin aliphatisch ist und mindestens eine Hydroxyalkylgruppe je Molekül enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin Methyldiäthanolamin ist.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das physikalische Absorptionsmittel Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid ist.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Methyldiäthanolamin, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid und Wasser enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel 10 bis 60 Gewichtsprozent Methyldiäthanolamin, 15 bis 55 Gewichtsprozent Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid und 5 bis 35 Gewichtsprozent Wasser enthält.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch in Stufen a) mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel in einer Kontaktierungszone in Berührung gebracht wird, die 15 bis 80 Berührungsflächen aufweist.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Stufe a) bei einer Kontaktierungstemperatur von 20 bis 80°C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Stufe a) unter einem Druck von 20 bis 100 bar durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden An-

sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Lösungsmittel in Stufe b) auf atmosphärischen Druck abgeflasht wird.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Abflaschen in Stufe b) bei einer Temperatur von 60 bis 90°C durchgeführt wird. 5

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl in Stufe c) (das in Stufe b) freigesetzte Gas als auch in Stufe g) das in Stufe d) erhaltene Gas mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel im Gegenstrom in einer Säule mit höchstens 25 Böden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 1/2 in/sec in Berührung gebracht wird. 10 15

14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufen c) und g) bei einer Berührungstemperatur von 15 bis 50°C durchgeführt werden.

15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beladenen Lösungsmittel der Stufen f), h) und i) miteinander vereinigt und zusammen regeneriert werden. 20

16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung durch Erhitzen des beladenen Lösungsmittels bei Temperaturen von 80 bis 160°C in einer Regenerierungssäule unter Verwendung von Dampf erfolgt. 25

17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das regenerierte Lösungsmittel vor der Einspeisung in die Stufen a), c) und g) einem Wärmeaustausch mit beladenem Lösungsmittel aus Stufe b) und/oder Stufe a) unterworfen wird. 30 35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

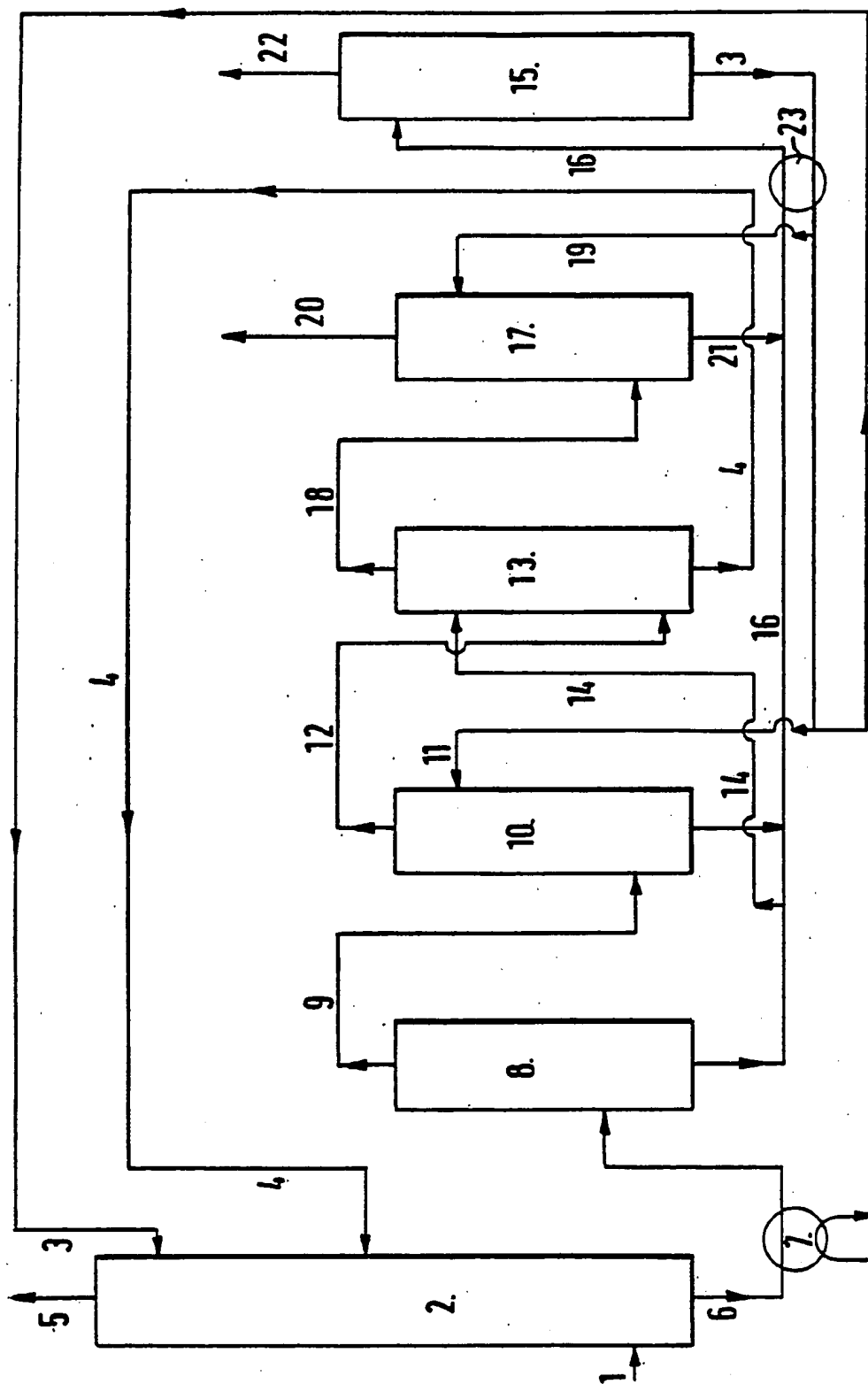
45

50

55

60

65



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.